

# 焙烧钼精矿化学分析方法

## 第 1 部分

### 钼含量的测定

### 钼酸铅重量法

编

制

说

明

（送审稿）

金堆城钼业股份有限公司

2022 年 6 月



# 焙烧钼精矿化学分析方法

## 第 1 部分

### 钼量的测定

### 钼酸铅重量法

### 编制说明

#### 一、工作简况

##### 1.1 任务来源

根据 2020 年 7 月 22 日，工业和信息化部办公厅《关于印发 2020 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕181 号）的要求，行业标准《焙烧钼精矿化学分析方法第 1 部分：钼含量的测定钼酸铅重量法》制定项目由全国有色金属标准化技术委员会归口，计划编号：2020-0701T-YS，项目周期为 24 个月，由金堆城钼业股份有限公司牵头起草，该标准计划完成年限 2022 年。

##### 1.2 项目编制组单位情况

根据标准编制工作任务量，编制组单位构成具体为：金堆城钼业股份有限公司、洛阳钼业集团股份有限公司、酒泉钢铁有限责任公司等单位。

##### 1.3 主要参加单位和工作组成员及其所作的工作

###### 1.3.1 主要参加单位情况

本文件主要起草单位和单位分工见表 1。

表 1 起草单位及所做工作

| 起草单位         | 所做工作   |                                                                                                    |
|--------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 金堆城钼业股份有限公司  | 起草负责单位 | 调研现阶段检测需求和国内外检测方法现状，制定研究方案；完成试验样品的搜集和分发；完成分析方法研究工作；撰写标准文件、研究报告和编制说明；完成数据分析统计工作；广泛征求国内同行试验室及相关企业意见。 |
| 洛阳钼业集团股份有限公司 | 第一验证单位 | 对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行验证；提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。                                      |
| 酒泉钢铁有限责任公司   | 第二验证单位 | 提供试验样品的精密度数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出相应的修改建议。                                                             |

###### 1.3.2 主要工作成员所负责的工作情况

标准主编单位金堆城钼业股份有限公司在标准预研过程中，结合自身在钼系列产品检测行业的经验优势，积极主动收集国内外测定钼产品中钼含量的方法，分析对比焙烧钼精矿样品差异，为后续工作做了充足的前期准备。标准立项后，积极召集行业内相关单位参与标准的制定工作。标准编制过程中，从金钼股份钼炉料产品部及其他单位收集样品，召集检测中心经验丰富的分析测试工程师、取制样技术员，对本标准进行充分的试验论证。编制标准文本、试验报告及标准编制说明，对收集的意见进行汇总处理。

本文件主要起草人和工作成员分工见表 2。

表 2 起草人及所做工作

| 起草人         | 所做工作                                                                         |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------|
| XXX、XXX、XXX | 标准工作整体协调和推进；标准起草前期调研、样品搜集；试验方案的确定；标准文件、研究报告和编制说明编写。重复性验证试验；修改标准文件、研究报告和编制说明。 |
| XXX、XXX、XXX | 标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证。同时，提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。   |
| XXX、XXX、XXX | 对试验样品进行测试，提供比对试验数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。                                    |

#### 1.4 主要工作过程

金堆城钼业股份有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

##### 1.4.1 起草阶段

(1) 2020 年 7 月，接到工业和信息化部办公厅《关于印发 2020 年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2020〕181 号）文件通知。

(2) 2020 年 11 月，在桐乡召开的 2020 年度有色金属标准化技术委员会年会上，有色标委会稀有分会进行了任务落实会议，会议要求由金堆城钼业股份有限公司牵头，负责承担行业标准《焙烧钼精矿化学分析方法第 1 部分：钼含量的测定钼酸铅重量法》的标准制定工作；会议明确由洛阳钼业集团股份有限公司为第一验证单位、酒泉钢铁有限责任公司为第二验证单位，共同参与标准制定工作。

(3) 2020 年 12 月，组建起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

(4) 2021 年 5 月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交洛阳钼业集团股份有限公司、酒泉钢铁有限责任公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

(5) 2021 年 10 月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善实验报告，撰写编制说明。

(6) 2022 年 2 月，修改编制说明和标准文本，起草小组进行专题讨论。

(7) 2022 年 3 月，参加全国稀有金属标准化技术委员会召开的焙烧钼精矿化学分析方法讨论网络工作会议，全国有色金属标准化委员会稀有金属秘书处、国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司等多名专家对标准文本和编制说明（讨论稿）提出了修改意见。

(8) 2022 年 4 月，网络工作会议会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了预审稿。

(9) 2022 年 5 月，参加全国稀有金属标准化技术委员会召开的焙烧钼精矿化学分析方法讨论网络工作会议，全国有色金属标准化委员会稀有金属秘书处、国标（北京）检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、洛阳栾川钼业集团有限公司等多名专家对标准文本和编制说明（预审稿）提出了修改意见。

(10) 2022 年 6 月，网络工作会议会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对预审稿进行进一步的修改完善，形成了审定稿。

##### 1.4.2 征求意见阶段

(1) 编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《焙烧钼精矿化学分析方法第 1 部分：钼含量的测定钼酸铅重量法》征求意见稿征询意见。

(2) 2022 年 2 月 28 日~3 月 1 日，参加全国稀有金属标准化技术委员会网络召开的标准讨论会。

会上有色金属技术经济研究院、国标（北京）检验认证有限公司等单位的二十余位专家代表，对本标准征求意见稿、编制说明、试验报告进行了细致的讨论。

（3）征求意见阶段，共向 **XXX** 家单位发送了《焙烧钼精矿化学分析方法第 1 部分：钼含量的测定钼酸铅重量法》（征求意见稿），收到回函的单位数为 **XX** 个，回函并有建议或意见的单位数为 **XX** 个，详见征求意见稿意见汇总处理表。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，于 2022 年 4 月形成了《焙烧钼精矿化学分析方法第 1 部分：钼含量的测定钼酸铅重量法》（预审稿）。根据 2022 年 5 月网络工作会议专家的意见对预审稿进行修改，于 2022 年 6 月形成《焙烧钼精矿化学分析方法第 1 部分：钼含量的测定钼酸铅重量法》（审定稿）。

## 二、标准化文件编制原则

2.1 符合性：该标准按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则第 4 部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2.3 先进性：本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

## 三、标准化文件主要内容的确定依据

本文件是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

### 3.1 钼元素测定范围的确定

在确定本标准中钼元素含量测定范围时，依据了产品标准 GB/T 24482—2009《焙烧钼精矿》，焙烧钼精矿产品中的钼含量范围为：53%~62%，结合检测工作曲线线性范围的实际情况，最终确定出本文件中钼元素含量的测定范围为： $\geq 40\%$ 。

### 3.2 样品溶解试验

#### 3.2.1 焙烧钼精矿物相简析及不同物相溶解试验

焙烧钼精矿又称三氧化钼或工业氧化钼，泛指钼精矿焙烧后的焙砂，将钼精矿在  $630^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$  下进行氧化焙烧，可将硫化钼转化为工业三氧化钼，作为钼精矿通空气焙烧后的产物，主要物相是  $\text{MoO}_3$ ，还有  $\text{MoO}_2$  及其他少量钼氧比在 2~3 之间的中间态氧化物，和少量  $\text{MoS}_2$ 。因硫酸属高沸点酸，故样品溶解用酸种类选用硝酸和盐酸。

#### 3.2.2 微波消解溶样试验

现阶段，钼系列样品分析时样品前处理多用传统酸溶法，所用试剂以硝酸、盐酸居多，用量在 30 mL~70 mL；样品处理加热时间长、废气挥发大、温度掌控难度大、能耗高，蒸发赶酸会持续产生含有二氧化硫、氮氧化物、氯化氢、酸雾等废气；大批量分析样品时排放大量废气，对环境造成一定污染风险。

微波消解作为一种高效的样品前处理方法，加热通常在全封闭状态下进行，避免了长时间加热过程中的热损失，并且可对物体内外部进行“整体”加热，能够很好的满足检测分析对样品前处理过程的要求。聚四氟乙烯材料微波穿透性强，耐腐蚀。根据以上特点，选择聚四氟乙烯材料在高温高压密闭的强酸环境下进行样品消解，达到样品完全溶解的目的，避免样品溶解过程中因迸溅或溶解不完全对结果造成的影响，提高分析检测的准确度；同时酸用量的减少，可解决传统溶解样品过程中试剂用量大、尾气排放量大的瓶颈问题，提高检验室清洁生产的能力和水平。

针对氧化钼样品，基于厂家推荐的消解条件，优化样品消解时的仪器参数，本实验分别选择了一定浓度硝酸（ $\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3$ ）、不同比例的混酸（ $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ ）对工业氧化钼标准样品进行样品溶解条件试验，标准样品编号：YSS104-2020，定值日期：2020 年 12 月，有效期限：2030 年 11 月，试验现象及结果列于表 3。

表 3 微波消解焙烧钼精矿酸种类及用量条件试验

| 样品<br>编号                | 酸的种类                               | 酸用量<br>mL | 样品<br>外观       | 消解现象                    | 第一次加入<br>氨水后                          | 钼测定结<br>果% |
|-------------------------|------------------------------------|-----------|----------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|
| 1#<br><br>钼标值<br>64.40% | HNO <sub>3</sub>                   | 8         | 浅黄<br>绿色<br>粉末 | 上清液黄色，溶样杯底部有<br>黄绿色粉末   | 黄绿色粉末溶解，杂质元素沉<br>淀出现，烧杯底部有少许灰色<br>不溶物 | 64.42      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 8+2       |                |                         |                                       | 64.36      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 6+2       |                |                         |                                       | 64.45      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 6+2       |                | 黄色清液，溶样杯底部有少<br>量灰白色不溶物 | 杂质元素沉淀出现，烧杯底部<br>有少许灰色不溶物             | 64.50      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 4+4       |                |                         |                                       | 64.32      |
| 2#<br><br>钼标值<br>56.14% | HNO <sub>3</sub>                   | 8         | 浅灰<br>绿色<br>粉末 | 上清液黄色，溶样杯底部有<br>黄绿色粉末   | 黄绿色粉末溶解，杂质元素沉<br>淀出现，烧杯底部有少许灰色<br>不溶物 | 56.26      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 8+2       |                |                         |                                       | 56.20      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 6+2       |                |                         |                                       | 56.02      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 6+2       |                | 黄色清液，溶样杯底部有灰<br>色不溶物    | 杂质元素沉淀出现，烧杯底部<br>有少许灰色不溶物             | 56.10      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 4+4       |                |                         |                                       | 56.19      |
| 3#<br><br>钼标值<br>51.30% | HNO <sub>3</sub>                   | 8         | 灰色<br>粉末       | 上清液黄色，溶样杯底部有<br>黄绿色粉末   | 黄绿色粉末溶解，杂质元素沉<br>淀出现，烧杯底部有灰黑色不<br>溶物  | 51.37      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 8+2       |                |                         |                                       | 51.21      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 6+2       |                |                         |                                       | 51.44      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 6+2       |                | 黄色清液，溶样杯底部有灰<br>黑色不溶物   | 杂质元素沉淀出现，烧杯底部<br>有灰黑色不溶物              | 51.18      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 4+4       |                |                         |                                       | 51.23      |
| 4#<br><br>钼标值<br>51.61% | HNO <sub>3</sub>                   | 8         | 黑色<br>粉末       | 上清液黄色，溶样杯底部有<br>黄绿色粉末   | 黄绿色粉末溶解，杂质元素沉<br>淀出现，烧杯底部有灰黑色不<br>溶物  | 51.72      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 8+2       |                |                         |                                       | 51.54      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O | 6+2       |                |                         |                                       | 51.56      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 6+2       |                | 黄色清液，溶样杯底部有灰<br>黑色不溶物   | 杂质元素沉淀出现，烧杯底部<br>有灰黑色不溶物              | 51.70      |
|                         | HNO <sub>3</sub> +HCl              | 4+4       |                |                         |                                       | 51.67      |

注：称样量均为 0.2g。

试验表明：在密闭的高温高压环境下，不同浓度硝酸或不同比例硝酸与盐酸的混酸，均能将样品溶解完全，考虑到钨含量高（>0.3%）时，微波消解装置消解完样品，加盐酸煮沸后，需进行过滤，因此样品中钼应全部转化为可溶性氧氯化钼，故选择 4mL 硝酸+4mL 盐酸进行样品消解。

### 3.2.3 微波消解溶解与常规溶解对比试验

考虑到微波消解装置的实验室普及程度，本文件样品消解步骤保留 YS/T 555.1 中的湿法消解方式，选取部分日常生产的氧化钼样品，以湿法消解的方式对样品定值，微波消解方式进行测定对比，对比结果见表 4。

表 4 微波消解与湿法消解方式钼测定结果比对

| 批号       |    | YHM-03 | YHM-06 | YHM-08 |
|----------|----|--------|--------|--------|
| 定值结果/%   |    | 55.67  | 59.04  | 61.99  |
| 测定结果/%   | 1  | 55.68  | 59.07  | 62.00  |
|          | 2  | 55.80  | 59.12  | 62.10  |
|          | 3  | 55.68  | 59.04  | 61.98  |
|          | 4  | 55.58  | 59.19  | 61.94  |
|          | 5  | 55.67  | 59.00  | 61.99  |
|          | 6  | 55.64  | 59.03  | 62.01  |
|          | 7  | 55.67  | 59.04  | 61.97  |
|          | 8  | 55.80  | 58.99  | 61.94  |
|          | 9  | 55.72  | 58.94  | 62.00  |
|          | 10 | 55.64  | 59.05  | 61.98  |
|          | 11 | 55.63  | 58.99  | 62.03  |
| 极差/%     |    | 0.22   | 0.25   | 0.16   |
| 平均值/%    |    | 55.68  | 59.04  | 61.99  |
| SD       |    | 0.065  | 0.065  | 0.042  |
| RSD%     |    | 0.12   | 0.11   | 0.07   |
| 定值与均值差/% |    | -0.01  | 0.00   | 0.00   |

由对比结果可知，微波消解方式测定结果精密度好，准确度高，可以作为样品溶解方式进行使用。

在使用微波消解装置进行样品消解时：

- （1） 样品称量可选择称量纸进行称量，并尽量将试料送入消解容器底部；
- （2） 加入硝酸和盐酸时，沿消解容器内壁缓慢加入，并轻晃消解容器，以均匀分散试料；
- （3） 按照微波消解装置使用注意事项，安全规范操作仪器，待仪器显示温度或压力降至安全范围内时，再取出消解好的样品。

### 3.3 钼酸铅沉淀酸度试验

重量法分析中，钼酸根离子能否沉淀完全，直接影响测定结果的准确度，难溶化合物的溶度积均对溶液有一定 pH 范围要求。为了明确钼酸铅沉淀生成的溶液 pH 范围，取高纯（4N）三氧化钼，溶解于氨水中，盐酸调节至 pH≈1，加入 2mgPb<sup>2+</sup>，溶液无沉淀生成，边滴加氢氧化钠溶液（0.5mol/L），边测量溶液 pH，并观察沉淀生成现象。结果显示，溶液 pH 为 3~8 时，PbMoO<sub>4</sub> 可沉淀完全，故以甲基橙为溶液 pH 值指示剂，盐酸（1+1）调节溶液酸度时，应保证溶液颜色调节至橙色或微红色，此时 pH≈4，以防止酸度过低造成的钼酸铅沉淀不完全的现象。测定结果见表 5。

表 5 不同溶液酸度对钼酸铅沉淀的影响

| 溶液 pH 值 | 沉淀现象               |
|---------|--------------------|
| <2      | 无沉淀生成              |
| 2~3     | 白色沉淀开始生成           |
| >12     | 沉淀开始溶解             |
| 10~12   | 滴加硝酸调节酸度，白色沉淀开始生成  |
| 9~10    | 加入少许硝酸时，仍可看到白色沉淀生成 |

试验中，测定一批氧化钼，当盐酸调节滤液 pH 值时，加入量过多，乙酸铵溶液无法调节 pH 至 4 以上，则钼酸铅无法沉淀完全，此时溶液 pH<3，经沉淀、陈化、过滤后的滤液中，加入乙酸铅，仍出现沉淀，测得两次沉淀中含钼量分别为 43.65%、3.37%。

### 3.4 硝酸对钼酸铅沉淀生成的影响试验

一般重量法分析钼含量时，经氨水除杂过滤后的滤液，加入 2 滴甲基橙，使用盐酸（1+1）调节

溶液显微红色，再过量 10 滴左右，然后加入 25mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，以维持溶液 pH 值在 5 左右，继而乙酸铅滴定热溶液生成钼酸铅沉淀，该操作流程生成的钼酸铅沉淀易附着于烧杯壁与玻璃棒上，不易转移至滤纸上进行烘干。根据钼酸铅在不同酸中的溶解情况，经过系列试验，验证了溶液调节至微红或橙色时，在加入乙酸-乙酸铵缓冲溶液之前，先加 3 滴硝酸，待乙酸铅滴定至沉淀完全后，再加入 10~15mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，去除沉淀前添加的少量硝酸的轻微溶剂作用，调节溶液颜色呈橙黄色或淡黄色，此时测定溶液 pH 在 4~5 之间。

加入少量硝酸有三方面作用：一是按照理论计算量 1mL 乙酸铅（18g/L）可沉淀约 5mg 钼，乙酸铅滴定至钼酸根沉淀近完全时，沉淀可以快速（10 秒左右）沉降于烧杯底部，此时向上清液中滴加乙酸铅，可观察沉淀剂是否足量，若有沉淀生成，则继续补加乙酸铅，若上清液中无沉淀生成，则表明沉淀剂已足量，只需再过量 3-5mL 即可；二是利用硝酸对钼酸铅的轻微溶剂作用，可以溶解小颗粒沉淀，有利于大颗粒沉淀的生长，得到的沉淀比较纯净，且烧杯壁附着的沉淀物大大减少，易于过滤和洗涤；三是陈化时间缩短至 10min 左右，溶液即可清亮。运用改进后的方法，测定 4 个工业氧化钼标准样品，样品编号：YSS104-2020，定值日期：2020 年 12 月，有效期限：2030 年 11 月，测定结果见表 6。

表 6 少量硝酸对钼酸铅沉淀生成的影响

| Mo%          | 工业氧化钼 1# | 工业氧化钼 2# | 工业氧化钼 3# | 工业氧化钼 4# |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| 标准值          | 64.40    | 56.14    | 51.30    | 51.61    |
| 测定值          | 64.33    | 56.28    | 51.32    | 51.79    |
| 测定值与标准值差值    | -0.13    | 0.14     | 0.02     | 0.18     |
| 标准样品单次测量标准偏差 | 0.24     | 0.26     | 0.41     | 0.23     |

3.5 溶液温度对钼酸铅沉淀生成的影响

重量法分析钼含量时，经氨水除杂过滤后的滤液，应加热至近沸，若溶液温度较低（低于 80℃），加入乙酸铅进行沉淀时，生成的小颗粒沉淀较多，且附着在烧杯壁与玻璃棒上，不便于过滤、转移和清洗，溶液温度加热至近沸状态下，逐滴加入滴定剂，则沉淀生成的颗粒较大，较纯净。

3.6 滴定速度对沉淀的影响

实验结果表明，滴定速度越慢，搅拌越充分，陈化时间越短，沉淀越纯净，滴定乙酸铅进行沉淀时，应逐滴加入，滴定速度不宜超过 1mL/5s。

3.7 沉淀剂用量试验

按照乙酸铅与钼酸反应生成钼酸铅的化学方程式计算，1mL 乙酸铅（18g/L）可沉淀约 5mg 钼，称取 4 个工业氧化钼标准样品 0.2g，精确至 0.0001g，标准样品编号：YSS104-2020，定值日期：2020 年 12 月，有效期限：2030 年 11 月，按实验方法进行测定，结果见表 7。

表 7 沉淀剂乙酸铅加入量试验

|           |           | 工业氧化钼 1# | 工业氧化钼 2# | 工业氧化钼 3# | 工业氧化钼 4# |
|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| 乙酸铅       | 理论加入量（mL） | 26       | 23       | 21       | 21       |
|           | 实际加入量（mL） | 27       | 25       | 25       | 25       |
|           | 过量（mL）    | 3        | 2        | 3        | 4        |
| 标准值（Mo%）  |           | 64.40    | 56.14    | 51.30    | 51.61    |
| 测定结果（Mo%） |           | 64.58    | 56.20    | 51.11    | 51.74    |
| 测定值与标准值差值 |           | 0.18     | 0.06     | -0.19    | 0.13     |

实验结果表明：为保证试样中钼沉淀完全，一般沉淀剂过量添加 3-5mL 即可，能保证沉淀容易清洗，节约试剂，减少含铅废液的排放，钼分析结果准确。

3.8 陈化时间的选择

称取 4 个工业氧化钼标准样品及部分生产样品，按试验方法进行多次测定，并记录陈化时间。结

果表明：陈化时间分别有 5min、6min、8min、10min 等，但实际陈化时间会因溶液温度、滴定速度、搅拌速度、陈化温度等多个条件而改变，因此本法选择温热处陈化 10min–20min 至溶液清亮，降低杂质吸附量，增加沉淀纯度。

3.9 共存元素干扰情况

按照产品标准 GB/T 24482—2009《焙烧钼精矿》中焙烧钼精矿化学成分的规定，选择杂质金属元素及其他常见金属元素为研究对象，考察其干扰情况。试验结果表明，测定过程中加入氨水，可以有效除去 Fe、Ti、Nb、Ta、Bi、Ge 及碱土金属生成氢氧化物沉淀以除去大部分杂质元素干扰。

3.9.1 铅验证情况

向消解后的 4#样品中分别加入 0.4%、0.6%、1.1%、1.6%、1.9%、2.1%的铅含量，经微波消解后测定，分析结果与标准值的偏差分别为 0.19%、0.14%、-0.11%、-0.04%、-0.07%、-0.01%，表明样品中铅含量高时，不影响钼的测定结果。

3.9.2 钨干扰验证情况

3.9.2.1 钨钼溶解性试验

因钨系收缩现象的存在，钨与钼有相似的离子半径，在化学性质上与钼非常相似，因此，对于钨含量高的样品，若不进行钨钼预分离，钼酸铅沉淀的同时，也生成钨酸铅沉淀，使得钼的测定结果偏高，因此需要进行钨钼预分离。W 与稀、浓、冷热的 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub> 均不发生反应，在氢氟酸和王水混合酸中则迅速溶解，同时在热浓碱液中也可发生反应，故应在加入氨水之前，先进行一次过滤。

称取高纯三氧化钼（≥99.99%），添加高纯 WO<sub>3</sub>（≥99.99%），验证微波消解方法中，钨的溶解性及对测定结果的影响。样品经微波消解完后，加入 10mL 盐酸加热煮沸，过滤，滤液按照实验步骤继续测定，分析结果见表 8。

表 8 钨钼分离试验

| MoO <sub>3</sub> （4N）/g | WO <sub>3</sub> （99.99%）/g | Pb(MoO <sub>4</sub> )/g | Mo%   |
|-------------------------|----------------------------|-------------------------|-------|
| 0.1951                  | 0.0049                     | 0.4967                  | 66.52 |
| 0.1897                  | 0.0099                     | 0.4826                  | 66.48 |
| 0.1803                  | 0.0202                     | 0.4596                  | 66.61 |
| 0.1798                  | 0.0199                     | 0.4585                  | 66.63 |
| 0.0999                  | 0.1001                     | 0.2545                  | 66.57 |
| 0.1003                  | 0.1005                     | 0.2554                  | 66.54 |

试验表明：高钨样品较常规样品的测定，需在样品经微波消解装置消解，转移至烧杯，盐酸溶解盐类物质后，增加一次过滤，去除钨对测定结果的干扰，同时保留第一次过滤的残渣和滤纸，留作钼的残渣补正测定。

3.10 方法精密度

选择均匀性满足分析要求 6 个水平的焙烧钼精矿样品作为方法精密度实验样品。其中 1#、2#、3#、4#为焙烧钼精矿行业标准样品（YSS104-2020）的 JDC1#、JDC2#、JDC3#、JDC4#，标准值分别为：（64.40±0.29）%、（56.14±0.31）%、（51.30±0.50）%、（51.61±0.28）%。结果见表 9。

表 9 精密度试验

| 样品编号 | 称样量<br>g | 钼测定结果<br>%                                 | 平均值<br>% | SD<br>% | RSD<br>% |
|------|----------|--------------------------------------------|----------|---------|----------|
| 1#   | 0.2      | 64.43、64.36、64.69、64.35、64.40、64.36、64.33、 | 64.47    | 0.13    | 0.21     |

|    |     |                                                                       |       |      |      |
|----|-----|-----------------------------------------------------------------------|-------|------|------|
|    |     | 64.60、64.48、64.68、64.52                                               |       |      |      |
| 2# | 0.2 | 56.23、56.07、56.42、56.31、56.05、56.05、56.20、<br>56.41、56.38、56.33、56.26 | 56.25 | 0.14 | 0.25 |
| 3# | 0.2 | 51.57、51.59、51.38、51.33、51.01、51.12、51.19、<br>51.32、51.04、51.32、51.15 | 51.27 | 0.19 | 0.38 |
| 4# | 0.2 | 51.67、51.79、51.87、51.40、51.54、51.60、51.78、<br>51.86、51.93、51.79、51.75 | 51.72 | 0.16 | 0.30 |
| 5# | 0.2 | 46.93、46.85、46.99、47.18、46.84、46.90、46.98、<br>47.16、47.06、47.10、46.92 | 46.99 | 0.12 | 0.25 |
| 6# | 0.2 | 59.91、60.15、59.96、59.88、60.06、59.79、59.74、<br>59.82、59.69、60.01、59.99 | 59.91 | 0.14 | 0.24 |

从方法精密度试验可以看出：相对标准偏差(RSD)小于 5%，可以满足分析要求。

### 3.11 方法准确度

按（2.4）试验步骤，测量 4 个工业氧化钼标准样品（YSS104-2020），定值日期：2020 年 12 月，有效期限：2030 年 11 月，测定结果见表 10。

表 10 方法准确度

| 样品编号 | 钼标准值<br>% | 钼测定值<br>% | 测定值与标准值差值<br>% | 单次测量标准偏差<br>% |
|------|-----------|-----------|----------------|---------------|
| 1#   | 64.40     | 64.45     | 0.05           | 0.24          |
| 2#   | 56.14     | 56.27     | 0.13           | 0.26          |
| 3#   | 51.30     | 51.16     | -0.14          | 0.41          |
| 4#   | 51.61     | 51.72     | 0.11           | 0.23          |

从试验数据可以看出：测定结果与标准值偏差均符合该 4 批工业氧化钼标准样品要求的测量标准偏差，说明本方法有较好的准确度。

### 3.12 主要实验（或验证）的分析、综述报告

在完成相关条件试验后，各参编单位按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》中关于精密度的要求，对 6 个水平样品中钼元素的含量进行了测定。在汇总数据后，金堆城钼业股份有限公司按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对三家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

表 11 焙烧钼精矿中钼含量数据结果统计

| 试验单位 |     | 金堆城钼业股份有限公司 | 洛阳钼业集团股份有限公司 | 酒泉钢铁有限责任公司 |
|------|-----|-------------|--------------|------------|
|      |     | 起草          | 一验           | 二验         |
| 水平 1 | x   | 64.47       | 64.46        | 64.41      |
|      | RSD | 0.21        | 0.11         | 0.21       |
| 水平 2 | x   | 56.25       | 56.15        | 56.08      |
|      | RSD | 0.25        | 0.21         | 0.17       |
| 水平 3 | x   | 51.27       | 51.22        | 51.13      |
|      | RSD | 0.38        | 0.17         | 0.24       |

|      |     |       |       |       |
|------|-----|-------|-------|-------|
| 水平 4 | x   | 46.99 | 47.00 | 47.12 |
|      | RSD | 0.25  | 0.24  | 0.34  |
| 水平 5 | x   | 59.91 | 59.59 | 59.74 |
|      | RSD | 0.24  | 0.09  | 0.15  |
| 水平 6 | x   | 64.47 | 64.46 | 64.41 |
|      | RSD | 0.21  | 0.11  | 0.21  |

### 3.13 重复性

重复性是根据参编单位精密度数据计算所得。精密度数据是由验证单位对钼含量的不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的钼含量在重复性条件下独立测定 11 次。在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 12 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）情况不超过 5%。重复性限（*r*）按表 12 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 12 重复性限

|                           |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>w</i> <sub>Mo</sub> /% | 47.04 | 51.21 | 56.16 | 59.74 | 64.45 |
| <i>r</i> /%               | 0.38  | 0.40  | 0.34  | 0.29  | 0.33  |

### 3.14 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 13 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）情况不超过 5%。再现性限（*R*）按表 13 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 13 再现性限

|                           |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>w</i> <sub>Mo</sub> /% | 47.04 | 51.21 | 56.16 | 59.74 | 64.45 |
| <i>R</i> /%               | 0.41  | 0.44  | 0.40  | 0.62  | 0.33  |

## 四、标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

## 五、预期达到的社会效益等情况

### 5.1 标准的必要性

焙烧钼精矿又称三氧化钼或工业氧化钼，泛指钼精矿焙烧的焙砂。将钼精矿在 630℃~700℃下进行氧化焙烧，便使硫化钼转化为工业三氧化钼。近年来，随着焙烧钼精矿产业不断发展，伴随加工产品要求的不断提高及产品出口量的日益增加，国内外客户对焙烧钼精矿产品中的钼含量及杂质元素的要求越来越高。而焙烧精矿产品没有化学分析方法国家标准，只能参照采用钼精矿化学分析方法或双方认可的方法进行，其化学分析方法严重滞后于生产贸易的需求。为了适应市场的发展变化及应对可能出现的国外贸易壁垒，满足焙烧钼精矿国家标准中主含量钼及杂质元素的控制要求的需要，特提出制定焙烧钼精矿化学分析方法标准，该系列标准检测技术先进、实用，采用了许多高新仪器分析方法、覆盖现有的大部分检测技术，包括火焰原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、高频燃烧红外吸收法及光度法等。使焙烧钼精矿国家标准分析方法与国际先进水平接轨，有利于保证分析结果的一致性，提高进出口贸易中产品技术指标的互信度，并对焙烧钼精矿的生产、研制、使用等有极其重要的意义。

焙烧钼精矿主要用于炼钢、钼化工、陶瓷等领域。近几年国内各大钢铁企业普遍采用相对经济适用焙烧钼精矿（块）作为炼钢添加剂。但是，没有与之配套的化学分析方法国家标准，造成质量异议频繁发生，给生产和用户带来许多不便，金钼股份通过与太钢、武钢、宝钢等企业技术交流，联合研制了该产品的化学分析方法。况且，我国大多实验室拥有了许多高新的分析仪器，涵盖了现有的大部分检测技术，包括电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、高频燃烧红外吸收法、惰气熔融红外吸收法-热导法及光度法等。检测结果准确度高、可靠、操作实用性强、分析速度更快，能够较好地满足有色金属工业快速发展对产品测定的要求。本标准能够建立一套可靠的分析方法，准确测定焙烧钼精矿产品中的主元素

和杂质元素的含量，为焙烧钼精矿产品的质量控制及其产品交易提供可靠的依据。对提高钼产品生产企业生产效率、保证贸易结算的准确性起到了非常重要的作用，具有显著的社会效益及经济效益。

国外尚无测定焙烧钼精矿化学分析的标准方法。

## 5.2 标准的预期作用

本文件充分考虑了我国焙烧钼精矿生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

## 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

### 6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

### 6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

### 6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

## 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

## 八、重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

## 九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

## 十、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了焙烧钼精矿中钼元素含量的测定，有利用整个行业分析水平的提升。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

## 十一、废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

## 十二、其他应予说明的事项

无。

《焙烧钼精矿化学分析方法》编写组  
2022年6月

